

5

POLYALDIMINE**Technisches Gebiet und Stand der Technik**

Die Erfindung betrifft neuartige Polyaldimine. Diese Polyaldimine sind geruchsfrei und sind erhältlich aus Polyaminen mit aliphatischen primären Aminogruppen, im Folgenden auch primäre aliphatische Polyamine genannt, und einem geruchsfreien Aldehyd. Durch die Hydrolyse der Polyaldimine bilden sich wieder die erwähnten Aldehyde und die erwähnten Polyamine.

15 Aldimine sind Substanzen einer an und für sich seit langem bekannten Stoffklasse, beschrieben beispielsweise bei R.W. Layer, Chem. Rev. 1963, 63, 489–510. Es ist bekannt, dass Aldimine bei Kontakt mit Wasser zu den entsprechenden Aldehyden und Aminen hydrolysieren können. In Abwesenheit von Wasser sind Aldimine äusserst stabile Verbindungen. Aufgrund dieser
20 Eigenart werden sie beispielsweise eingesetzt, um Amine oder Aldehyde zu binden, beziehungsweise zu schützen. So werden, wie beispielsweise in US 3,420,800 und US 3,567,692 beschrieben, Aldimine in der Polyurethanchemie eingesetzt, wo sie in Kombination mit Isocyanaten stabile lagerfähige Zusammensetzungen ergeben. In solchen Zusammensetzungen werden die
25 Aldimine auch als „latente Härter“ bezeichnet, da sie in Gegenwart von Wasser (z.B. in Form von Feuchtigkeit aus der Luft) Amine freisetzen, welche mit den Isocyanaten reagieren und so zu einer Vernetzung führen können.

Aldehyde sind im allgemeinen äusserst geruchsintensive Substanzen, was für Personen, welche nahen Kontakt zu solchen Aldehyden haben, unangenehm ist und Kopfschmerzen, Übelkeit oder andere gesundheitliche
30 Schwierigkeiten auslösen kann. Deshalb sind viele Aldehyde, beziehungsweise die davon abgeleiteten Aldimine, nur begrenzt einsetzbar, da stets auf eine

gute Belüftung geachtet werden muss oder das Tragen eines Atemschutzes erforderlich ist.

Um solche Restriktionen bei der Anwendung zu vermeiden, besteht ein grosses Bedürfnis nach Polyaldiminen, welche geruchsfrei sind, und welche
5 bei ihrer Hydrolyse ebenfalls geruchsfreie Aldehyde freisetzen.

Dem Fachmann ist klar, dass der Begriff „geruchsfrei“ schwierig zu definieren ist. Er soll hier und im gesamten Dokument als „von menschlichen Individuen mit dem Geruchssinn nicht oder nur geringfügig wahrnehmbar (riechbar)“ zu verstehen sein.

10 Es gab bisher verschiedene Versuche, den Geruch von Polyaldiminen bzw. der bei deren Hydrolyse freigesetzten Aldehyde zu reduzieren.

US 6,136,942 beschreibt einkomponentige Polyurethane, die 3-Phenyl-oxo-benzaldimine aliphatischer Polyamine und ähnliche Verbindungen enthalten, und die geruchsarm aushärten sollen. Der Geruch der beim Einsatz
15 dieser Härter freigesetzten aromatischen Aldehyde ist jedoch deutlich wahrnehmbar und für viele Applikationen nicht tolerierbar.

US 4,469,831 beschreibt die Anwendung von 2,2-Dimethyl-3-(isobutyroxy)-propanaldimin aliphatischer Polyamine als Härter für einkomponentige Polyurethane. Es werden Zusammensetzungen mit
20 angeblich wenig Geruch erhalten. Der beim Einsatz der beschriebenen Polyaldimine freigesetzte Aldehyd verursacht jedoch einen lange anhaltenden, stechenden Geruch, welcher für viele Anwendungen nicht tolerierbar ist.

US 4,853,454 beschreibt unter anderem eine einkomponentige Polyurethanzusammensetzung, welche substituierte 2,2-Dimethylpropanaldimine
25 ~~aliphatischer~~ Polyamine enthält. Die bei der Hydrolyse der beschriebenen Polyaldimine freigesetzten Aldehyde sollen aufgrund ihres hohen Dampfdruckes zu angeblich sehr geruchsarmen Zusammensetzungen führen. Beim Einsatz der beschriebenen Polyaldimine treten aber auch hier unangenehme, über lange Zeit wahrnehmbare Gerüche auf, was diese
30 Substanzen für geruchssensible Anwendungen ebenfalls ungeeignet macht.

US 4,720,535 beschreibt feuchtigkeitshärtende Polyurethanzusammensetzungen, welche substituierte 2,2-Dimethylpropanaldimine aromatischer Polyamine enthalten. Der Einsatz der beschriebenen Polyaldimine ist aufgrund

der verwendeten aromatischen Polyamine ungeeignet. Einerseits sind aromatische Polyamine im allgemeinen deutlich toxischer als aliphatische, und andererseits sind Polyaldimine aromatischer Polyamine deutlich weniger reaktiv als solche von aliphatischen Polyaminen, sowohl in Bezug auf die Hydrolyse der Aldimingruppen als meist auch in Bezug auf eine nachfolgende Reaktion mit gegenüber Aminen reaktiven Komponenten. Zudem ist bekannt, dass sich aromatische Polyamine unter Lichteinfluss verfärben. Weiterhin verursachen die meisten der hier beschriebenen Aldehyde ebenfalls einen deutlich wahrnehmbaren bis starken Geruch.

Es stehen bisher keine Polyaldimine aliphatischer Polyamine zur Verfügung, welche geruchsfrei sind und bei der Hydrolyse geruchsfreie Aldehyde freisetzen.

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, geruchsfreie Polyaldimine zur Verfügung zu stellen, deren Aldimingruppen bei Kontakt mit Wasser rasch hydrolysieren und die dabei freigesetzten Aldehyde keinen wahrnehmbaren Geruch verursachen. Sowohl die Polyaldimine als auch deren Hydrolyseprodukte sollen toxikologisch möglichst unbedenklich sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die vorher genannte Aufgabe durch Polyaldimine gemäß Anspruch 1 gelöst werden kann. Die erfindungsgemässen Polyaldimine sind aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd gemäß der später spezifizierten Formel erhältlich.

Überraschend und für den Fachmann nicht naheliegend ist die Tatsache, dass solche Polyaldimine eine genügend hohe Reaktivität als Härter für Systeme mit gegenüber Aminen reaktiven Komponenten aufweisen. Der Fachmann würde erwarten, dass solche Polyaldimine aufgrund ihrer hydrophoben Struktur für das für die Hydrolyse der Aldimingruppen erforderliche Wasser schlecht zugänglich sind, und dass deren Hydrolyse deshalb nur langsam und unvollständig abläuft. Wider Erwarten hydrolysieren solche Polyaldimine bei Kontakt mit Feuchtigkeit jedoch schnell und vollständig. Ihre Reaktivität ist vergleichbar mit jener von wesentlich weniger

hydrophoben Polyaldiminen, wie sie beispielsweise in US 4,469,831 beschrieben sind.

Die Herstellung der für die Polyaldimine verwendeten Aldehyde verwendet leicht zugängliche, kostengünstige Rohstoffe und gelingt
5 überraschend einfach durch die Veresterung von schwerflüchtigen Carbonsäuren, beispielsweise langkettigen Fettsäuren, mit β -Hydroxyaldehyden, insbesondere 3-Hydroxypivalaldehyd. Überraschenderweise lässt sich dieser Reaktionsschritt lösemittelfrei durchführen. Die so erhaltenen Aldehyde sind bei Raumtemperatur je nach verwendeter Carbonsäure fest
10 oder flüssig. Sie können anschliessend gut mit Polyaminen zu den entsprechenden Polyaldiminen umgesetzt werden. Da der gesamte Herstellungsprozess lösemittelfrei durchgeführt werden kann, entfällt ein destillatives Entfernen von Lösemitteln, was einerseits den Herstellungsprozess vereinfacht, und andererseits vermeidet, dass allfällige
15 Lösemittelrückstände im Polyaldimin einen störenden Geruch verursachen können.

Schliesslich wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Polyaldimine geeignet sind für den Einsatz in feuchtigkeitsreaktiven Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten
20 enthalten. Diese Zusammensetzungen sind unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil.

Zusammenfassung der Erfindung

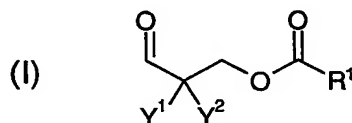
Die vorliegende Erfindung betrifft Polyaldimine, welche erhältlich sind
25 aus mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd **B**. Diese Polyaldimine, wie auch die bei ihrer Hydrolyse entstehenden Aldehyde **B**, sind geruchsfrei. Weiterhin offenbart sind Verfahren zur Herstellung dieser Polyaldimine und Aldehyde **B**, sowie Verfahren zur Hydrolyse der Polyaldimine.

30 Schliesslich wird die Verwendung dieser Polyaldimine in Zusammensetzungen als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag beschrieben.

Die erfindungsgemässen Polyaldimine zeichnen sich dadurch aus, dass sie geruchsfrei sind, bei Kontakt mit Wasser rasch hydrolysieren, während und nach ihrer Hydrolyse keinen wahrnehmbaren Geruch verursachen, sowie in Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen reaktive
5 Komponenten enthalten, unter Ausschluss von Wasser lagerstabil sind.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

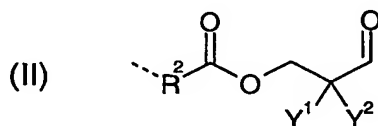
Die vorliegende Erfindung betrifft Polyaldimine, welche erhältlich sind aus mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen
10 und mindestens einem Aldehyd **B** mit der Formel (I):



wobei Y^1 und Y^2 einerseits unabhängig voneinander eine Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe darstellen, welche gegebenenfalls jeweils substituiert sein können, gegebenenfalls jeweils Heteroatome enthalten können und
15 gegebenenfalls jeweils ungesättigte Anteile enthalten können. Bevorzugt sind $Y^1 = Y^2 = \text{Methyl}$.

Andererseits können Y^1 und Y^2 miteinander zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sein, welcher eine Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen, und gegebenenfalls eine oder zwei einfach
20 ungesättigte Bindungen aufweist.

Der Rest R^1 steht entweder für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit
25 11 bis 30 C-Atomen, oder für einen Rest der Formel (II) oder (III).





In den Formeln (II) und/oder (III) stehen R^2 für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 16 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 C-Atomen, und R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen. Y^1 und Y^2 weisen die bereits genannte Bedeutung auf, und die gestrichelten Linien in den Formeln bezeichnen die Verbindungsstellen.

- 5 Unter „Poly“ in „Polyaldimin“ oder „Polyamin“ werden Moleküle verstanden, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

Der Begriff „Polyamine mit aliphatischen primären Aminogruppen“ bezeichnet im vorliegenden Dokument stets Verbindungen, die formal zwei oder mehr NH_2 -Gruppen enthalten, die an einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest gebunden sind. Sie unterscheiden sich damit von den aromatischen Aminen, in welchen die Aminogruppen direkt an einen aromatischen Rest gebunden sind, wie beispielsweise in Anilin oder 2-Aminopyridin.

- 20 Das Polyaldimin ist herstellbar aus mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd **B** durch eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. Solche Kondensationsreaktionen sind bestens bekannt und beschrieben, beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. XI/2, Seite 73 ff. Der Aldehyd **B** wird hierbei in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins **A** stöchiometrisch oder in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt.

25 Üblicherweise werden solche Kondensationsreaktionen in Anwesenheit eines Lösemittels durchgeführt, mittels welchem das bei der Reaktion entstehende Wasser azeotrop entfernt wird. Zur Herstellung der erfindungsgemässen Polyaldimine wird jedoch ein Herstellverfahren ohne Verwendung von

Lösemitteln bevorzugt, wobei das bei der Kondensation gebildete Wasser direkt mittels Vakuum aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Durch die lösemittelfreie Herstellung erübrigt sich ein Abdestillieren des Lösemittels nach erfolgter Herstellung, was den Herstellungsprozess vereinfacht. Zudem ist das

5 Polyaldimin so frei von Lösemittelrückständen, welche allenfalls einen störenden Geruch verursachen könnten.

Als Polyamin A mit aliphatischen primären Aminogruppen zur Herstellung des Polyaldimins sind übliche Polyamine geeignet, wie sie

10 beispielsweise in der Polyurethan- oder Epoxychemie verwendet werden. Als Beispiele seien die folgenden erwähnt: Aliphatische Polyamine wie Ethylen-diamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und Mischungen

15 davon, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethyldiamin, cyclo-aliphatische Polyamine wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(4-

20 aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1-Cyclohexylamino-3-aminopropan,

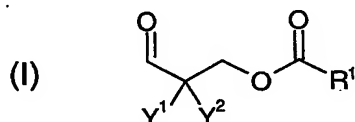
25 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCD), 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxa-spiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-

30 diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine® (hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

Bevorzugte Polyamine sind 1,6-Hexamethyldiamin, MPMD, DAMP, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, IPDA, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine[®] EDR-148, Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 und Jeffamine[®] T-403, sowie insbesondere Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.

10

Für die Herstellung des Polyaldimins wird mindestens ein Aldehyd **B** eingesetzt mit der Formel (I):

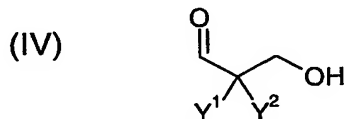


15

In einer bevorzugten Herstellmethode des Aldehyds **B** wird ausgegangen von einem β -Hydroxyaldehyd gemäss Formel (IV), welcher beispielsweise aus Formaldehyd (oder Paraformaldehyd oder oligomeren Formen von Formaldehyd, wie 1,3,5-Trioxan) und einem Aldehyd gemäss Formel (V) in einer gekreuzten Aldol-Addition, gegebenenfalls in situ,

20

hergestellt werden kann.



Der β -Hydroxyaldehyd gemäss Formel (IV) wird mit einer Carbonsäure zum entsprechenden Ester umgesetzt, nämlich entweder mit einer langkettigen

- Fettsäure $R^1\text{--COOH}$ zum entsprechenden Fettsäureester; und / oder mit einem Dicarbonsäuremonoalkylester $\text{HOOC--R}^2\text{--COOR}^3$ zum Aldehyd **B** mit dem Rest nach Formel (III); und / oder mit einer Dicarbonsäure $\text{HOOC--R}^2\text{--COOH}$ zum Aldehyd **B**, in diesem Falle ein Dialdehyd, mit dem Rest nach Formel (II). Die Formeln (II) und (III) und R^1 , R^2 und R^3 haben dabei die bereits beschriebene Bedeutung. Diese Veresterung kann ohne die Verwendung von Lösemitteln nach bekannten Methoden erfolgen, beschrieben beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. VIII, Seiten 516 – 528.
- 10 Üblicherweise werden solche Veresterungsreaktionen in Anwesenheit eines Lösemittels durchgeführt, welches nach erfolgter Umsetzung beispielsweise mittels Destillation wieder entfernt wird, eventuell zusammen mit bei der Veresterung nicht umgesetztem überschüssigem Alkohol. Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Aldehyds **B** wird jedoch ganz ohne
- 15 Lösemittel gearbeitet. Dabei wird der β -Hydroxyaldehyd nach Formel (IV) ohne Verwendung von Lösemitteln direkt mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäuregemisch umgesetzt, wobei das bei der Veresterung gebildete Wasser im Vakuum entfernt wird. Da die für die Veresterung verwendeten Carbonsäuren nahezu geruchlos sind, verursachen Spuren davon in den
- 20 Polyaldiminen ebenfalls keinen störenden Geruch. Deshalb und wegen der lösemittelfreien Herstellung kann darauf verzichtet werden, die Aldehyde nach ihrer Herstellung mittels aufwändigen Verfahren, wie beispielsweise durch Rektifikation oder Kristallisation, zu reinigen, was den Herstellungsprozess sehr vereinfacht.
- 25 Selbstverständlich sind auch Veresterungsreaktionen unter Verwendung von Lösemitteln möglich; sie sind aber nicht bevorzugt, weil dadurch ein nachfolgendes aufwändiges Abtrennen des Lösemittels erforderlich ist, beziehungsweise die Polyaldimine aufgrund von Lösemittelrückständen nicht geruchsfrei hergestellt werden können.

30

Im Fall der Verwendung von Dicarbonsäuren wird ein Gemisch aus Aldehyden **B** mit den Resten nach Formel (II) und nach Formel (III) erhalten, wenn beispielsweise zuerst ein Teil der Carbonsäuregruppen mit dem β -

Hydroxyaldehyd nach Formel (IV) verestert wird, und anschliessend die restlichen Carbonsäuregruppen mit einem Alkylalkohol (R^3-OH) verestert werden. Ein solches Gemisch kann zur Herstellung des Polyaldimins direkt weiterverwendet werden.

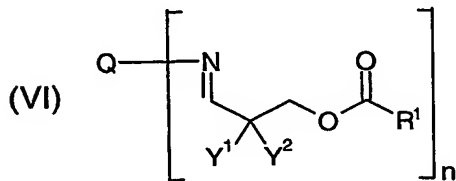
- 5 Bevorzugte Aldehyde nach Formel (V) zur Umsetzung mit Formaldehyd zu β -Hydroxyaldehyden nach Formel (IV) sind die folgenden: Isobutyraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylcapronaldehyd, Cyclopentancarboxaldehyd, Cyclohexancarboxaldehyd, 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd, 2-Methyl-3-phenylpropionaldehyd, 2-Phenylpropionaldehyd und Diphenylacetaldehyd. Besonders bevorzugt ist Isobutyraldehyd.

- Bevorzugte β -Hydroxyaldehyde nach Formel (IV) sind die Produkte aus der Umsetzung von Formaldehyd mit den vorgängig als bevorzugt genannten Aldehyden nach Formel (V). Besonders bevorzugt ist 3-
15 Hydroxypivalaldehyd.

- Als geeignete Carbonsäuren zur Veresterung mit den β -Hydroxyaldehyden nach Formel (IV) seien beispielsweise die folgenden erwähnt: Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure und ähnliche Derivate von
20 Polyethylenglykol, dehydrierte Ricinolsäuren, sowie Fettsäuren aus der technischen Verseifung von natürlichen Ölen und Fetten wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Ölbaumöl, Kokosnussöl, Ölpalmkernöl und Ölpalmöl.

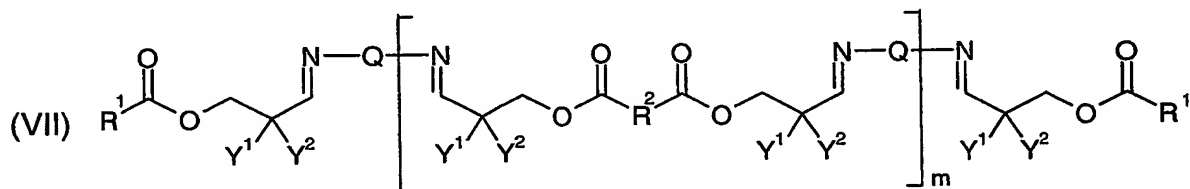
- Bevorzugt sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und technische Gemische von Fettsäuren, welche diese Säuren enthalten.
30

Durch die Umsetzung mindestens eines Polyamins **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen mit mindestens einem Aldehyd **B** entstehen beispielsweise Polyaldimine der schematischen Formeln (VI) und (VII)



5

wobei n für 2, 3 oder 4 steht und Q den Rest eines Polyamins **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen nach Entfernung aller primären Aminogruppen darstellen soll; und



10

wobei m für eine ganze Zahl von 0 bis 10 steht und Q in demselben Molekül gleich oder verschieden ist und jeweils den Rest eines Polyamins **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen nach Entfernung aller primären Aminogruppen darstellen soll. Die Reste Y^1 , Y^2 , R^1 und R^2 in den Formeln (VI) und (VII) haben dabei die bereits beschriebene Bedeutung.

15

Wird ein Dialdehyd **B** mit dem Rest nach Formel (II) für die Herstellung eines Polyaldimins verwendet, so wird dieser vorteilhaft entweder in einer Mischung mit einem Monoaldehyd **B** eingesetzt, und zwar in einem solchen Mengenverhältnis, dass für das Polyaldimin aus Formel (VII) für m im Mittel Werte im Bereich von 1 bis 10 erhalten werden; oder er wird so dosiert, dass ein Überschuss an Aldehydgruppen im Verhältnis zu den Aminogruppen bei der Herstellung des Polyaldimins vorhanden ist, wobei der Aldehyd-Überschuss so gewählt wird, dass für das Polyaldimin aus Formel (VII) für m ebenfalls im Mittel Werte im Bereich von 1 bis 10 erhalten werden. Auf beide

25

Arten wird ein Gemisch oligomerer Polyaldimine mit einer gut handhabbaren Viskosität erhalten.

Als Polyaldimin können auch Mischungen verschiedener Polyaldimine verwendet werden, insbesondere auch Mischungen verschiedener Polyaldimine hergestellt mit Hilfe von verschiedenen Polyaminen **A** mit primären aliphatischen Aminogruppen, umgesetzt mit verschiedenen oder gleichen Aldehyden **B**, insbesondere auch Mischungen von Polyaldimin

5 hergestellt mit Hilfe von Polyaminen mit unterschiedlicher Anzahl primärer aliphatischer Aminogruppen, d.h. verschiedener Werte für n .

10 Die erfindungsgemässen Polyaldimine sind geruchsfrei. Die Polyaldimine sind unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil, allein oder auch in Kombination mit gegenüber Aminen reaktiven Komponenten, wie beispielsweise Isocyanaten. Bei Kontakt mit Wasser findet schnell eine Hydrolyse statt, bei welcher aliphatische Polyamine und Aldehyde freigesetzt

15 werden. Wasser kann hierbei im flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand mit dem Polyaldimin in Kontakt gebracht werden. So kann in einem solchen Hydrolyseverfahren beispielsweise Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit auf das Polyaldimin oder eine Polyaldimin enthaltende Zusammensetzung einwirken. Ein weiteres Beispiel einer solchen Kontaktierung ist das

20 Einmischen von Wasser oder einer Wasser enthaltenden Komponente oder einer Wasser freisetzenden Komponente.

Die Reaktion von gegenüber Aminen reaktiven Komponenten mit einem Polyaldimin, welches einer Hydrolyse unterzogen wird, muss dabei nicht notwendigerweise über die Stufe des Polyamins erfolgen. Selbstverständlich

25 sind auch Reaktionen mit Zwischenstufen der Hydrolyse des Polyaldimins zum Polyamin möglich. Beispielsweise ist es denkbar, dass das hydrolysierende Polyaldimin in der Form eines Halbaminals direkt mit den gegenüber Aminen reaktiven Komponenten reagiert.

30 Die erfindungsgemässen Polyaldimine finden unter anderem Verwendung als Quelle für Polyamine. Beispielsweise können solche Polyaldimine in Zusammensetzungen verwendet werden, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthalten, wie zum Beispiel Isocyanatgruppen

aufweisende Verbindungen. Bei Kontakt mit Wasser werden Polyamine freigesetzt, welche in der oben beschriebenen Weise mit den erwähnten, gegenüber Aminen reaktiven Komponenten reagieren und diese beispielsweise vernetzen.

- 5 Die erfindungsgemässen Polyaldimine eignen sich besonders gut als Härter für den Einsatz in Klebstoffen, Dichtstoffen, Beschichtungen, Schäumen, Anstrichen und Bodenbelägen.

Besonders gut geeignet sind die Polyaldimine für Isocyanatgruppenhaltige Zusammensetzungen, und zwar sowohl in einkomponentigen Systemen
10 als feuchtigkeitsreaktive latente Härter, als auch in zweikomponentigen Systemen als verzögert reagierende Härter, deren vor der Härtingsreaktion zu erfolgende hydrolytische Aktivierung, beispielsweise durch Luftfeuchtigkeit, lange Verarbeitungszeiten (Topfzeiten) ermöglicht.

Mit Vorteil werden die erfindungsgemässen Polyaldimine vor allem in
15 solchen Anwendungen eingesetzt, die keinerlei Geruchsbelastung durch das Produkt erlauben, weder vor, noch während oder nach dessen Applikation. Selbstverständlich können die erfindungsgemässen Polyaldimine auch überall dort eingesetzt werden, wo der Geruch keine entscheidende Rolle spielt.

20

Beispiele

Alle Prozent-Angaben beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf Gewichts-Prozente.

25 Verwendete Polyamine:

alpha, omega-Polyoxypropylendiamin (Jeffamine® D-230, Huntsman):
Totaler Gehalt an primären Aminen $\geq 97\%$; Amin-Gehalt = 8.22 mmol NH_2/g .

1,3-Xylylendiamin (MXDA; Mitsubishi Gas Chemical): Gehalt MXDA $\geq 99\%$; Amin-Gehalt = 14.56 mmol NH_2/g .

30 1,6-Hexamethyldiamin (HDA): Gehalt HDA $\geq 99.0\%$; Amin-Gehalt = 17.21 mmol NH_2/g .

1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD; DuPont): Gehalt MPMD $\geq 98.5\%$; Amin-Gehalt = 17.11 mmol NH_2/g .

Verwendete Polyole:

Acclaim® 4200 N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 4000, OH-Zahl ca. 28 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

- 5 Caradol® MD34-02 (Shell): Nichtlineares Polypropylenoxidpolyethylenoxid-Polyol, Ethylenoxid-terminiert, mit theoretischer OH-Funktionalität 3, mittlerem Molekulargewicht ca. 4900, OH-Zahl ca. 35 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.08 mEq/g.

10 Beschreibung der Prüfmethoden:

Die Infrarotspektren wurden auf einem FT-IR Gerät 1600 von Perkin-Elmer gemessen (horizontale ATR-Messeinheit mit ZnSe-Kristall); die Proben wurden unverdünnt als Filme aufgetragen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

15

Die Viskosität wurde bei 20 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter der Fa. Haake (PK100 / VT-500) gemessen.

- 20 Die Hautbildungszeit (Zeit bis zur Klebefreiheit, „tack-free time“) wurde bestimmt bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit.

Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden bestimmt an während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Filmen nach DIN EN 53504 (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min).

25

Die Blasenbildung wurde qualitativ beurteilt anhand der Menge der Blasen, die während der Aushärtung (7 Tage bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit) der für die mechanischen Prüfungen verwendeten Filme (Schichtdicke 2 mm) auftraten.

30

Der Geruch der Aldehyde bzw. der Polyaldimine bzw. der Zusammensetzungen wurde beurteilt durch Riechen mit der Nase im Abstand von 10 cm an dem bei Raumtemperatur als Film aufgetragenen Material. Für

Zusammensetzungen wurde dies ein erstes Mal an dem unmittelbar zuvor applizierten Material und ein zweites Mal 7 Tage danach an dem bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Material vorgenommen.

- 5 Die Hydrolyse der Polyaldimine wurde durchgeführt, indem zu jeweils 10 mL Polyaldimin die bezogen auf die Aldimingruppen stöchiometrische Menge an 0.1N HCl gegeben und kurz eingemischt wurde. Nach einer Stunde wurde der Geruch des hydrolysierten Polyaldimins beurteilt durch Riechen mit der Nase im Abstand von 10 cm an dem bei Raumtemperatur als Film
10 aufgetragenen Material.

Herstellung der Polyaldimine

- Für die Herstellung der Polyaldimine PA1 bis PA7 wurden die Aldehyde A1 bis
15 A6 verwendet, deren Herstellung nachfolgend beschrieben ist:

Beispiel 1 (Aldehyd A1)

- In einen Rundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 40.5 g Formaldehyd (37% in Wasser,
20 methanolfrei), 36.0 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren auf 90 °C erwärmt, bis die Rückflusgeschwindigkeit merklich abgenommen hatte. Darauf wurde die Badtemperatur auf 120 °C erhöht und die Mischung bis zur
25 Temperaturkonstanz am Rückfluss gekocht. Dann wurde die Rückflusskühlung ausgeschaltet und die Badtemperatur auf 140 °C erhöht, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach zwei Stunden wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 90 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt rund 35 mL Destillat im Abscheider.
30 Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt, ein dünnflüssiges, hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, wurde massenspektroskopisch als 2,2-Dimethyl-3-oxo-propyl-laurat identifiziert. Ausbeute: 140 g.

IR: 2954, 2923, 2853, 2707 (CHO), 1733 (C=O), 1466, 1418, 1402, 1375, 1248, 1234, 1157, 1112, 1023, 998, 938, 892, 774, 722.

Beispiel 2 (Aldehyd A2)

- 5 Wie für Aldehyd A1 beschrieben wurden 42.8 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 38.0 g Isobutyraldehyd, 150.0 g Stearinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von rund 37 mL Wasser umgesetzt. Das so erhaltene Produkt, eine bei Raumtemperatur feste, hellorange gefärbte und geruchsfreie Masse, wurde massenspektroskopisch als 2,2-Dimethyl-3-oxo-propyl-stearat identifiziert. Ausbeute: 192 g.

IR: 2955, 2915, 2849, 2712 (CHO), 1732 (C=O), 1468, 1416, 1378, 1311, 1293, 1273, 1255, 1235, 1215, 1193, 1166, 1104, 1018, 988, 940, 892, 810, 777, 720.

15 Beispiel 3 (Aldehyd A3)

- In einen Rundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 11.0 g Paraformaldehyd, 40.0 g 2-Methylvaleraldehyd, 64.0 g Laurinsäure und 0.5 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren auf 100 °C erwärmt, bis die Rückflussgeschwindigkeit merklich abgenommen hatte. Darauf wurde die Rückflusskühlung ausgeschaltet, die Badtemperatur auf 130 °C erhöht, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach 30 Minuten wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 90 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt rund 14 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin im Hochvakuum rektifiziert. Das so erhaltene Produkt, ein dünnflüssiges, farb- und geruchsfreies Öl (Siedepunkt 143 °C bei 0.1 mbar), wurde massenspektroskopisch als 2-Methyl-2-propyl-3-oxo-propyl-laurat identifiziert.
- 25
- 30 Ausbeute: 70.0 g.

IR: 2956, 2923, 2852, 2706 (CHO), 1734 (C=O), 1466, 1417, 1398, 1378, 1347, 1233, 1156, 1112, 1074, 1011, 975, 934, 919, 885, 856, 777, 739, 722.

Beispiel 4 (Aldehydgemisch A4)

Wie für Aldehyd A1 beschrieben wurden 60.2 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 53.5 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Sebacinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von rund 52 mL Wasser umgesetzt. Das
5 dabei erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C abgekühlt, mit 19.0 g n-Butanol versetzt, 30 Minuten bei 100 °C gerührt und dann die Badtemperatur wieder auf 140 °C erhöht, worauf sich erneut Wasser abzuscheiden begann. Nach einer Stunde wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 90 Minuten evakuiert. Es
10 sammelten sich insgesamt rund 57 mL (52 mL + 5 mL) Destillat im Abscheider. Das so erhaltene Produkt, ein hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, bestand aus einem Gemisch von Bis-(2,2-dimethyl-3-oxo-propyl)-sebacat, Butyl-(2,2-dimethyl-3-oxo-propyl)-sebacat und Dibutylsebacat (Identifizierung mittels GC-MS). Ausbeute: 168 g.
15 IR: 2933, 2855, 2708 (CHO), 1731 (C=O), 1465, 1369, 1240, 1161, 1099, 1026, 937, 893, 774, 726.

Beispiel 5 (Aldehydgemisch A5)

Wie für Aldehyd A1 beschrieben wurden 22.3 g Paraformaldehyd, 53.5 g
20 Isobutyraldehyd, 49.5 g Laurinsäure, 50.0 g Sebacinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von knapp 14 mL Wasser umgesetzt. Das so erhaltene Produkt, ein hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, bestand aus einem Gemisch von 2,2-Dimethyl-3-oxo-propyl-laurat und Bis-(2,2-dimethyl-3-oxo-propyl)-sebacat (Identifizierung mittels GC-MS). Ausbeute:
25 161 g.

Beispiel 6 (Aldehyd A6)

In einen Rundkolben mit Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 51.0 g 3-Hydroxypivalaldehyd (dimere Form), 100.0 g Laurinsäure und
30 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren auf 140 °C erwärmt, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach zwei Stunden wurde die Badtemperatur auf 170 °C erhöht und die Apparatur im Wasserstrahlvakuum

während 90 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt gut 9 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt, ein dünnflüssiges, hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, wurde massenspektroskopisch als 2,2-Dimethyl-3-oxopropyl-laurat identifiziert und unterschied sich nicht von Aldehyd A1 aus Beispiel 1. Ausbeute: 141 g.

Beispiel 7 (Polyaldimin PA1)

10 In einen Rundkolben wurden 140.0 g Aldehyd A1 eingewogen, unter Stickstoffatmosphäre gestellt und der Kolben mittels eines Wasserbades gekühlt. Unter kräftigem Rühren und unter fortgesetzter Kühlung wurden 48.6 g Jeffamine® D-230 so langsam aus einem Eintropftrichter zugegeben, dass die Temperatur der Mischung nicht über 40 °C stieg. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei 80 °C vollständig abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt war völlig geruchsfrei und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.17 mmol NH₂/g und eine Viskosität bei 20 °C von 700 mPa·s auf.

15 IR: 2956, 2923, 2853, 1738 (C=O), 1667 (C=N), 1466, 1375, 1344, 1250, 1236, 1155, 1109, 1023, 1006, 932, 873, 722.

20

Beispiel 8 (Polyaldimin PA2)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 192.0 g Aldehyd A2 mit 57.0 g Jeffamine® D-230 umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur cremefestes Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 1.93 mmol NH₂/g aufwies.

25 IR: 2956, 2919, 2851, 1739 (C=O), 1667 (C=N), 1467, 1396, 1375, 1247, 1157, 1111, 1021, 1003, 932, 873, 721.

30

Beispiel 9 (Polyaldimin PA3)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 30.0 g Aldehyd A3 mit 7.6 g HDA umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im

Wasserstrahlvakuum erhielt man ein farbloses, bei Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.72 mmol NH_2/g aufwies.

IR: 2955, 2922, 2852, 1737 ($\text{C}=\text{O}$), 1667 ($\text{C}=\text{N}$), 1466, 1419, 1376, 1343,

5 1233, 1162, 1112, 1070, 1021, 1008, 939, 885, 863, 740, 722.

Beispiel 10 (Polyaldimin PA4)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 168.0 g Aldehydgemisch A4 mit 72.0 g Jeffamine® D-230 umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei

10 Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.49 mmol NH_2/g und eine Viskosität bei 20 °C von 6'700 mPa·s aufwies.

IR: 2964, 2928, 2855, 1734 ($\text{C}=\text{O}$), 1667 ($\text{C}=\text{N}$), 1458, 1374, 1243, 1160,

15 1106, 1020, 934, 874, 726.

Beispiel 11 (Polyaldimin PA5)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 140.0 g Aldehyd A1 mit 26.0 g MXDA umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur flüssiges

20 Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.33 mmol NH_2/g aufwies.

IR: 2954, 2922, 2853, 1737 ($\text{C}=\text{O}$), 1668 ($\text{C}=\text{N}$), 1608, 1466, 1395, 1374, 1367, 1302, 1249, 1232, 1158, 1113, 1020, 1006, 920, 781, 744, 722, 701.

25

Beispiel 12 (Polyaldimin PA6)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 161.0 g Aldehydgemisch A5 mit 33.0 g MPMD umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur

30 flüssiges Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.05 mmol NH_2/g und eine Viskosität bei 20 °C von 13'000 mPa·s aufwies.

Beispiel 13 (Polyaldimin PA7)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 141.0 g Aldehyd A6 mit 23.2 g HDA umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur flüssiges
5 Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.50 mmol NH₂/g aufwies.

IR: 2954, 2923, 2853, 1737 (C=O), 1669 (C=N), 1466, 1395, 1374, 1248, 1230, 1157, 1112, 1020, 1004, 933, 722.

10 Beispiel 14 (Polyaldimin PA8) (Vergleich)

In einem Rundkolben wurden 100.0 g Jeffamine® D-230 vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 75.0 g Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur
15 flüssige Reaktionsprodukt hatte einen sehr starken Aldehyd-Geruch und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 5.66 mmol NH₂/g auf.

Beispiel 15 (Polyaldimin PA9) (Vergleich)

In einem Rundkolben wurden 62.0 g Jeffamine® D-230 vorgelegt.
20 Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 89.5 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt hatte einen starken Aldehyd-Geruch und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.58
25 mmol NH₂/g auf.

Beispiel 16 (Polyaldimin PA10) (Vergleich)

Wie für Polyaldimin PA9 beschrieben wurden 45.0 g MXDA mit 115.0 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal umgesetzt. Das so erhaltene, bei
30 Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt hatte einen starken Aldehyd-Geruch und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.43 mmol NH₂/g auf.

Resultate: Eigenschaften der Polyaldimine

In Tabelle 1 wird dargestellt, wie stark ein allfälliger Geruch der beschriebenen Polyaldimine wahrnehmbar ist, einerseits beim Riechen am hergestellten Produkt („Geruch nach Herstellung“) und andererseits bei der Hydrolyse, also bei der Freisetzung des jeweiligen Aldehyds („Geruch nach Hydrolyse“).

Tabelle 1: Geruch der Polyaldimine.

Poly-aldimin	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7	PA8 Ref.*	PA9 Ref.*	PA10 Ref.*
Geruch nach Herstellung	kein	kein	kein	kein	kein	kein	kein	sehr stark	stark	stark
Geruch nach Hydrolyse	kein	kein	kein	kein	kein	kein	kein	sehr stark	stark	stark

*Ref. = Vergleich

Die erfindungsgemässen Polyaldimine PA1 bis PA7 weisen keinen Geruch auf, weder vor noch nach der Hydrolyse. Die als Vergleich angeführten Polyaldimine PA8 bis PA10 riechen hingegen alle stark bis sehr stark, sowohl PA8, welcher Isobutyraldehyd freisetzt, als auch PA9 und PA10, welche beide nach US 4,469,831 hergestellt wurden und 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxypropanal freisetzen.

Beispiele für Verwendung der Polyaldimine

Als Beispiele für eine mögliche Verwendung der erfindungsgemässen Polyaldimine seien im Folgenden die Verwendung in Isocyanatgruppen enthaltenden Zusammensetzungen aufgeführt.

Für die Herstellung der Zusammensetzungen Z1 bis Z11 wurden die Polyurethanprepolymere PP1 und PP2 eingesetzt, deren Herstellung nachfolgend beschrieben ist:

Polyurethanprepolymer PP1

- 259 g Polyol Acclaim® 4200 N, 517 g Polyol Caradol® MD34-02, 124 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) und 100 g Diisodecylphthalat wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem
- 5 NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.30%, bezogen auf das Polyurethanprepolymer, und eine Viskosität bei 20 °C von 56 Pa·s.

10 **Polyurethanprepolymer PP2**

- 845 g Polyol Acclaim® 4200 N und 115 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien
- 15 Isocyanat-Gruppen von 1.96% und eine Viskosität bei 20 °C von 37 Pa·s.

Beispiel 17 (PUR-Zusammensetzungen Z1 bis Z7)

- Die in der Tabelle 2 aufgeführten Polyurethanprepolymere und Polyaldimine wurden im angegebenen NH_2/NCO -Verhältnis (d.h. Äquivalente
- 20 Aldiminingruppen pro Äquivalente Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers) homogen vermischt. Die Mischung wurde jeweils mit Benzoesäure (200 mg/100 g Polyurethanprepolymer) versetzt, erneut homogen gemischt und sofort in luftdichte Tuben abgefüllt und diese während 15 Stunden bei 60 °C gelagert. Dann wurde jeweils ein Teil der Mischung in ein mit PTFE
- 25 beschichtetes Blech gegossen (Filmdicke ca. 2 mm), während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet und anschliessend die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films gemessen. Mit dem verbleibenden Tubeninhalt wurde die Lagerstabilität bestimmt durch Messung der Viskosität vor und nach Lagerung während 7 Tagen bei 60 °C. Die
- 30 Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Polyurethanzusammensetzungen mit den erfindungsgemässen Polyaldiminen.

PUR-Zusammensetzung	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
Polyurethanprepolymer	PP1	PP1	PP1	PP1	PP2	PP2	PP1
Polyaldimin	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7
NH ₂ /NCO-Verhältnis	0.5/1	0.5/1	0.5/1	0.5/1	0.7/1	0.7/1	0.5/1
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	50	66	55	70	32	36	48
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	59	79	58	81	37	43	57
Hautbildungszeit (Min.)	35	38	32	45	40	50	35
Blasenbildung	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Zugfestigkeit (MPa)	1.3	1.2	2.0	1.1	9.1	3.0*	1.4
Bruchdehnung (%)	150	160	160	130	1300	>1300	150
Geruch bei Applikation	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner
Geruch nach 7 Tagen	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner

*Wert bei max. Dehnung (1300%)

Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen, dass die Zusammensetzungen Z1 bis Z7, welche die erfindungsgemässen Polyaldimine PA1 bis PA7 enthalten, alle lagerstabil sind, eine gute Reaktivität (Hautbildungszeit) aufweisen und blasenfrei aushärten. Sie verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften und geben dabei weder bei der Applikation noch später einen störenden Geruch ab.

Beispiel 18 (PUR-Zusammensetzungen Z8 bis Z11) (Vergleich)

Das Beispiel 18 (Vergleich) wurde analog zum Beispiel 17 durchgeführt, wobei jedoch die nach dem Stand der Technik hergestellten Polyaldimine PA8 bis PA10 eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Polyurethanzusammensetzungen, hergestellt nach dem Stand der Technik.

PUR-Zusammensetzung	Z8 Vergleich	Z9 Vergleich	Z10 Vergleich	Z11 Vergleich
Polyurethanprepolymer	PP1	PP1	PP2	PP1
Polyaldimin	PA8	PA9	PA10	–
NH ₂ /NCO-Verhältnis	0.5/1.0	0.5/1.0	0.7/1.0	–
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	– (geliert)	48	34	56
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	– (geliert)	58	38	61
Hautbildungszeit (Min.)	25	29	40	>600
Blasenbildung	keine	keine	keine	sehr stark
Zugfestigkeit (MPa)	n.m.	1.2	7.5	n.m.
Bruchdehnung (%)	n.m.	150	1300	n.m.
Geruch bei Applikation	sehr stark	stark	stark	keiner
Geruch nach 7 Tagen	schwach	stark	stark	keiner

(n.m. = nicht messbar)

Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, dass die Polyurethanzusammensetzung Z8, welche das Polyaldimin PA8 enthält, nicht lagerstabil ist. Die Mischung war schon vor der ersten Viskositätsmessung geliert. Zudem weist Z8 bei der Applikation einen sehr starken Geruch auf.

- 5 Die nach US 4,469,831 formulierten Polyurethanzusammensetzungen Z9 und Z10 weisen zwar eine gute Lagerstabilität und Reaktivität auf und verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften; der bei der Hydrolyse freigesetzte Aldehyd verursacht jedoch einen starken, lange anhaltenden Geruch, welcher für viele Anwendungen nicht akzeptabel ist.
- 10 Die keinen latenten Härter enthaltende Polyurethanzusammensetzung Z11 ist zwar geruchsfrei und auch lagerstabil; die Reaktivität ist jedoch gering (sehr lange Hautbildungszeit), und bei der Aushärtung bilden sich viele Blasen, so dass die effektiven mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnten.

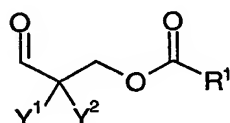
Patentansprüche

1. Polyaldimin, welches erhältlich ist aus

mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären
Aminogruppen

und

mindestens einem Aldehyd **B** der Formel



wobei Y^1 und Y^2 entweder

unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Aryl oder
Arylalkylgruppe stehen, welche gegebenenfalls jeweils
substituiert sein können, gegebenenfalls jeweils
Heteroatome enthalten können und gegebenenfalls jeweils
ungesättigte Anteile enthalten können;

oder Y^1 und Y^2

miteinander zu einem carbocyclischen oder
heterocyclischen Ring verbunden sind, welcher eine
Ringgrösse zwischen 5 und 8, bevorzugt 6, Atomen, und
gegebenenfalls eine oder zwei einfach ungesättigte
Bindungen aufweist;

und

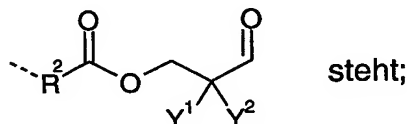
R^1 entweder

für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30 C-
Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Hetero-
atom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauer-

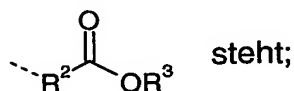
stoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11 bis 30 C-Atomen steht;

5

oder für



oder für



10

wobei R^2 für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 16 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 C-Atomen steht, und

15

R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht.

20

2. Polyaldimin gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexamethylendiamin, MPMD, DAMP, IPDA, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}] decan, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine[®]

25

EDR-148, Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 und Jeffamine[®] T-403, sowie Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.

3. Polyaldimin gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der für die Herstellung des Polyaldimins verwendete Aldehyd **B** durch eine Veresterungsreaktion eines β -Hydroxyaldehyds mit einer Carbonsäure erhältlich ist, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei der β -Hydroxyaldehyd, gegebenenfalls in situ, aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd, und einem zweiten Aldehyd hergestellt wird, wobei dieser zweite Aldehyd ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Isobutyraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylcapronaldehyd, Cyclopentancarboxaldehyd, Cyclohexancarboxaldehyd, 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd, 2-Methyl-3-phenylpropionaldehyd, 2-Phenylpropionaldehyd und Diphenylacetaldehyd, bevorzugt Isobutyraldehyd.
5
10
15
4. Polyaldimin gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Herstellung des Aldehyds **B** verwendete Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.
20
5. Polyaldimin gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Polyaldimins der Aldehyd **B** stöchiometrisch oder im stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins **A** eingesetzt wird.
25
6. Polyaldimin gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $Y^1 = Y^2 = \text{Methyl}$ darstellt.
30

7. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss einem der Ansprüche 1 – 6, umfassend eine Umsetzung eines Aldehyds **B** mit einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen.
- 5 8. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 7, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung eines Aldehyds **B** aus einer Carbonsäure und einem β -Hydroxyaldehyd, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei der β -Hydroxyaldehyd, gegebenenfalls in situ, aus Formaldehyd, beziehungsweise
10 Paraformaldehyd oder oligomeren Formen von Formaldehyd, und einem zweiten Aldehyd hergestellt wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 7, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung eines Aldehyds **B** aus
15 einer Carbonsäure und 3-Hydroxypivalaldehyd, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei 3-Hydroxypivalaldehyd, gegebenenfalls in situ, aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd, und Isobutyraldehyd hergestellt wird.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polyaldimins und/oder des Aldehyds keine Lösemittel eingesetzt werden.
11. Verwendung eines Polyaldimins gemäss einem der Ansprüche 1 – 6 in
25 Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthalten.
12. Verwendung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Aminen reaktiven Komponenten
30 Isocyanatgruppen sind.

13. Verwendung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eingesetzt wird als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.
- 5 14. Hydrolyseverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyaldimin gemäss einem der Ansprüche 1 – 6 mit Wasser in gasförmigem Aggregatzustand, insbesondere in Form von Luftfeuchtigkeit, in Kontakt gebracht wird, wobei Aldehyd **B** freigesetzt wird.
- 10 15. Hydrolyseverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyaldimin gemäss einem der Ansprüche 1 – 6 mit Wasser in Form einer wasserhaltigen Komponente oder einer Wasser freisetzenden Komponente in Kontakt gebracht wird, wobei Aldehyd **B** freigesetzt wird.
- 15 16. Hydrolyseverfahren gemäss Anspruch 14 oder 15, wobei das Polyaldimin in einer Zusammensetzung vorliegt, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C251/08 C08G18/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 06 373 A (BASF) 30 August 1984 (1984-08-30) page 2, line 1 - page 3, line 3 page 6, line 30 - page 9, line 24; claims 1,3; example 1 & US 4 469 831 A 4 September 1984 (1984-09-04) cited in the application -----	1
A	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5 February 1992 (1992-02-05) page 3, line 5 - page 4, line 38; claims 1-5 -----	1
A	US 4 059 549 A (BRINKMANN ET AL) 22 November 1977 (1977-11-22) column 2, line 59 - column 4, line 62; claims 1,6; examples -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08040

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3306373	A	30-08-1984	DE 3306373 A1	30-08-1984
			CA 1205249 A1	27-05-1986
			US 4469831 A	04-09-1984
US 4469831	A	04-09-1984	DE 3133769 A1	10-03-1983
			DE 3306373 A1	30-08-1984
			CA 1205249 A1	27-05-1986
EP 0469751	A	05-02-1992	DE 69109762 D1	22-06-1995
			DE 69109762 T2	21-12-1995
			EP 0469751 A1	05-02-1992
			JP 3107412 B2	06-11-2000
			JP 4226522 A	17-08-1992
			JP 3207216 B2	10-09-2001
			JP 4279620 A	05-10-1992
			KR 9706961 B1	01-05-1997
			US 5087661 A	11-02-1992
US 4059549	A	22-11-1977	DE 2521841 B1	07-10-1976
			AT 353917 B	10-12-1979
			AT 355776 A	15-05-1979
			AT 355776 B	15-05-1979
			BE 841860 A1	16-11-1976
			CA 1095641 A1	10-02-1981
			CH 609723 A5	15-03-1979
			DK 64076 A	17-11-1976
			ES 447883 A1	01-07-1977
			FR 2334736 A1	08-07-1977
			GB 1514364 A	14-06-1978
			IE 42816 B1	22-10-1980
			IT 1060594 B	20-08-1982
			JP 1232232 C	26-09-1984
			JP 51140928 A	04-12-1976
			JP 59005156 B	02-02-1984
			JP 1477744 C	27-01-1989
			JP 59074167 A	26-04-1984
			JP 63026789 B	31-05-1988
			LU 74947 A1	17-01-1977
			NL 7605046 A , B,	18-11-1976
			SE 424084 B	28-06-1982
			SE 7601703 A	17-11-1976
			SU 936816 A3	15-06-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08040

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C251/08 C08G18/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 06 373 A (BASF) 30. August 1984 (1984-08-30) Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 3 Seite 6, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 24; Ansprüche 1,3; Beispiel 1 & US 4 469 831 A 4. September 1984 (1984-09-04) in der Anmeldung erwähnt	1
A	EP 0 469 751 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 5. Februar 1992 (1992-02-05) Seite 3, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 38; Ansprüche 1-5	1
A	US 4 059 549 A (BRINKMANN ET AL) 22. November 1977 (1977-11-22) Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 62; Ansprüche 1,6; Beispiele	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3306373	A	30-08-1984	DE 3306373 A1	30-08-1984
			CA 1205249 A1	27-05-1986
			US 4469831 A	04-09-1984
US 4469831	A	04-09-1984	DE 3133769 A1	10-03-1983
			DE 3306373 A1	30-08-1984
			CA 1205249 A1	27-05-1986
EP 0469751	A	05-02-1992	DE 69109762 D1	22-06-1995
			DE 69109762 T2	21-12-1995
			EP 0469751 A1	05-02-1992
			JP 3107412 B2	06-11-2000
			JP 4226522 A	17-08-1992
			JP 3207216 B2	10-09-2001
			JP 4279620 A	05-10-1992
			KR 9706961 B1	01-05-1997
			US 5087661 A	11-02-1992
US 4059549	A	22-11-1977	DE 2521841 B1	07-10-1976
			AT 353917 B	10-12-1979
			AT 355776 A	15-05-1979
			AT 355776 B	15-05-1979
			BE 841860 A1	16-11-1976
			CA 1095641 A1	10-02-1981
			CH 609723 A5	15-03-1979
			DK 64076 A	17-11-1976
			ES 447883 A1	01-07-1977
			FR 2334736 A1	08-07-1977
			GB 1514364 A	14-06-1978
			IE 42816 B1	22-10-1980
			IT 1060594 B	20-08-1982
			JP 1232232 C	26-09-1984
			JP 51140928 A	04-12-1976
			JP 59005156 B	02-02-1984
			JP 1477744 C	27-01-1989
			JP 59074167 A	26-04-1984
			JP 63026789 B	31-05-1988
			LU 74947 A1	17-01-1977
			NL 7605046 A ,B,	18-11-1976
			SE 424084 B	28-06-1982
			SE 7601703 A	17-11-1976
			SU 936816 A3	15-06-1982